

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-15804

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>D 01 F 6/90  
C 08 L 77/00  
D 01 F 1/10

識別記号

3 2 1 B  
L Q V

庁内整理番号

7199-3B  
9286-4J  
7199-3B

②④公告 平成5年(1993)3月2日

請求項の数 1 (全10頁)

④発明の名称 ポリアミド成形物の製造方法

②特 願 昭63-327465

⑤公 開 平2-175918

②出 願 昭63(1988)12月23日

④平2(1990)7月9日

⑦発 明 者 尾 中 秀 光 山口県防府市佐波1丁目2番12号

⑦発 明 者 深 澤 一 之 山口県防府市鐘紡町4番1 清明寮

⑦発 明 者 山 辺 正 博 山口県防府市千日2丁目13-10

⑦出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

審 査 官 船 越 巧 子

⑤参考文献 特開 昭53-106820(JP, A) 特公 昭41-20954(JP, B1)

特公 昭56-44892(JP, B2)

1

2

## ⑦特許請求の範囲

1 染料及び／又は添加剤と(I)で示される繰返し単位を主成分とする重合体の分散媒とからなる液状混合物を熔融状態のポリアミドに口金の直前で配合し混合した後、熔融成形することを特徴とするポリアミド成形物の製造方法。

$$-OC(R_1COO)_k(R_2O)1- \dots (I)$$

但し、kは正の整数、1は1又は2、R<sub>1</sub>はC<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>(mは2~12)、R<sub>2</sub>はC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(n=2~4)のアルキレン基である。

## 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、染料や改質剤を含有する繊維やフィルム、シートなどのポリアミド成形物、及びその熔融成形性に優れた製造方法に関する。

(従来技術)

従来、ポリエチレンテレフタレートやナイロン6に代表される熱可塑性繊維形成性重合体の原液着色方法としては、重合反応時に顔料または染料を添加する方法、重合体に顔料または染料を高濃度に分散させたマスターバッチ方式がよく知られている。しかしながら前者は、反応系が高温であるために実用上使用されているものは、二酸化チタンやカーボンブラックなどの耐熱性の良い顔料に制限され、またオートクレーブを汚染するため

専用のオートクレーブを設備したり、洗浄に多大の経費と労力を必要とするなどの欠点がある。

後者は、マスターバッチの製造に際し加工前の重合体の乾燥と加工後のマスターバッチの乾燥が必要であり、エネルギー消費量が多大である。殊にポリアミドの場合、混練や乾燥工程における熱履歴のため、熔融紡糸して得られた繊維の引張強度などの糸物性の低下或いは節糸(凝集塊)が発生するという欠点がある。

10 また顔料または染料を直接重合体に混練するドライカラーリング方式も知られているが、顔染料が粉末であるため乾燥が困難であること、顔染料が飛散したり、分散性に劣るという問題がある。いずれにしても色替えに際して紡糸ラインや乾燥設備を洗浄する必要があり、頻繁な色替えに適応し難い。

本発明者らは、上記着色方法の欠点を解決する方法として液状の着色混合物を用いることに着目する。液状着色混合物は顔料や染料を常温で液体の分散媒(ビークル)とを練り合わせたものであり、ギャボンブやプランジャーポンプなどを用いて定量供給して熔融状態の重合体に配合する方法であり、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ABS樹脂やポリエステルに適用されている(例えば特開昭61-9453号公報、特開昭

60-45689号公報を参照)。しかしながら、ポリアミド用としてはポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを分散媒に用いることを開示した特開昭59-75962号公報とUSP4167503号、イソインドリノン系顔料、ステアリン酸金属塩及び分散媒（好ましくはポリエステルエーテル）からなる液状着色剤を配合した原着ポリアミド繊維を開示した特開昭63-92717号公報がある程度で、未だ優れた液状着色混合物は開発されておらず、商業生産されている原着ポリアミド繊維やフィルム、シートはほとんどないのが実情である。

（発明が解決しようとする問題点）

これら従来技術に従って製造したポリアミド繊維やフィルムでは、染顔料の移行や汚染、ビヒクルのしみ出しや繊維、フィルムの白濁、或いは染顔料などの分散性不良や相溶性不良による糸切れ発生等の問題があり、繊維やフィルム、シートなどのポリアミド成形物に効果的な液状混合物は未だ開発されていない。

本発明者らは、かかる情況に鑑み、染顔料や添加剤の液状混合物によるポリアミド成形物の溶融成形性について鋭意研究した結果、本発明に到達したものである。

（問題点を解決するための手段）

すなはち本発明は、染顔料及び／又は添加剤と（I）で示される繰返し単位を主成分とする重合体の分散媒とからなる液状混合物を溶融状態のポリアミドに口金の直前で配合し混合した後、溶融成形することを特徴とする。

$$-OC(R_1COO)_k(R_2O)1- \quad \cdots (I)$$
但し、 $k$ は正の整数、 $1$ は $1$ 又は $2$ 、 $R_1$ は $C_mH_{2m}(m=2\sim 12)$ 、 $R_2$ は $C_nH_{2n}(n=2\sim 4)$ のアルキレン基である。

本発明は、ポリアミドの融点より高い融点或いは融点を有しない染顔料及び添加剤に対して特に好ましく適用される。

染顔料としては、従来からポリアミド成形物に用いられてきた公知の染顔料がいずれも使用できるが、とくに各種カーボンブラック、酸化チタンや炭酸カルシウムなどの無機顔料、フタロシアニンブルーやフタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系、ベリレンマルーンやベリレンレッドなどのベリレン系、ジオキサジンフルバソールやバイオレットなどのジオキサジン系、イルガジン

イエローやレッドなどのイソインドリノン系の有機顔料、4-4'-ビス（2-ベンゾオキサゾリル）スチルベンやその誘導体などのベンゾオキサゾール系蛍光増白剤が本発明の目的に好適である。酸性染料は熱湯染色堅牢性（JIS L-0845）の60、70°C試験で変褪色や汚染があり不合格となるものが多く、用途によつては使用できない。

本発明で用いられる添加剤としては、有機カルボン酸、ゼオライト粒子、難撚剤、補強剤、帯電防止剤、遠赤外線放射性粒子、導電性粒子など公知の添加剤であれば特に限定されないが、粉末状のものが本発明には好適である。

有機カルボン酸としては、たとえばステアリン酸、フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等があり、また酸無水物としては無水フタル酸、無水コハク酸、無水安息香酸等が挙げられるが、何れの場合にもアミノ基に対する反応性が良好であり、また沸点がポリアミドの融点より高いものが望ましい。紡糸工程でポリアミドの末端アミノ基を封鎖し、所望の低いアミノ基量に調整することにより、難黄変或いは難染ポリアミドを得ることができる。

黄変し難いポリアミドを得るには30g当量/10<sup>6</sup>gポリマー以下とする必要があり、好ましくは20g当量/10<sup>6</sup>gポリマー以下とする。一方10g当量/10<sup>6</sup>gポリマーより少ないアミノ基量を得ようとすると、有機カルボン酸がそれ以上反応しないために未反応のままで残存することになる。この残存した有機カルボン酸はポリアミドの粘度（重合度）低下を起こさせるので好ましくない。したがって本発明のポリアミドのアミノ基当量は10g~30g当量/10<sup>6</sup>gポリマー、好ましくは10~20g当量/10<sup>6</sup>gポリマーのものを対象とする。添加反応させる有機カルボン酸は、次式(1)で計算される範囲を目安として添加する。

$$30 \geq A - \frac{10^6 X}{M} \geq 10 \quad \cdots (1)$$

X：ポリアミド1gに対する酸等の添加量（g）

M：酸等の分子量

A：添加前のポリアミドのアミノ基当量（g当量/10<sup>6</sup>gポリマー）

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであつて、一般には $Al_2O_3$ を基準にして $XM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot$

ZH<sub>2</sub>Oで表わされる。Mはイオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は1価～2価の金属であり、nはこの原子価に対応する。一方Xおよびyはそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、Zは結晶水の数を表わしている。殺菌力を有する金属たとえば銀、銅および亜鉛の水溶性塩類の溶液は、本発明で限定しているゼオライトとは容易にイオン交換するので、かかる現象を利用して必要とする上記の金属イオンを単独または混合型でゼオライトの固定相に保持させることが可能であるが、金属イオンを保持しているゼオライト粒子は、比表面積が150m<sup>2</sup>/g以上、かつSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が14以下であるという二つの条件を満たさなければならない。もしそうでなければ効果的な殺菌作用を達成する目的物が得られないことが判つた。これは、効果を発揮できる状態でゼオライトに固定された金属イオンの絶対量が不足するためであると考えられる。

本発明で使用するSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比が14以下のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナルシン (Analcime: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3.6 ~ 5.6)、チャバサイト (Chabazite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3.2 ~ 6.0および6.4 ~ 7.6)、クリノプチロライト (Clinoptilolite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8.5 ~ 0.5)、エリオナイト (Erionite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.8 ~ 7.4)、フオジャサイト (Faujasite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4.2 ~ 4.6)、モルデナイト (mordenite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8.34 ~ 10.0)、フィリップサイト (Phillipsite: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2.6 ~ 4.4) 等が挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明に好適である。一方合成ゼオライトの典型的なものとしてはA-型ゼオライト (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.4 ~ 2.4)、X-型ゼオライト (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2 ~ 3)、Y-型ゼオライト (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3 ~ 6)、モルデナイト (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 9 ~ 10) 等が挙げられるが、これらの合成ゼオライトは本発明のゼオライト素材として好適である。特に好ましいものは、合成のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト及び合成又は天然のモルデナイトである。

ゼオライトの形状は粉末粒子が好ましく、粒子径は用途に応じて適宜選べばよい。厚みのある成

型体は、例えば各種容器、パイプ、粒状体あるいは太デニールの繊維等へ適用する場合は数ミクロン～数10ミクロンでよく、一方細デニールの繊維やフィルムに成型する場合は粒子径が小さい方が好ましく、例えば衣料用繊維の場合は通常5ミクロン以下、好ましくは2ミクロン以下より好ましくは1ミクロン以下である。

難燃剤としては、従来からポリアミド成形物に用いられている公知の難燃剤がいずれも使用できるが、とくに三酸化アンチモン、メラミンシアヌレート樹脂、デカブロモジフエニルエーテル、臭素化ポリスチレン、4臭化ビスフェノールAなどが本発明に好適である。

補強剤としては、従来からポリアミド成形品に用いられている粉末状の補強剤が使用できるが、とくにタルク、各種クレー、マイカ、金属粉、セラミック粉、磁性粉、或いはガラス繊維や炭素繊維の粉碎品などを適宜選択し、成形物の耐熱性及び剛性を向上させる他にいろいろな機能を賦与することもできる。

赤外線放射粒子とは、赤外線を効果的に放射する粒子で、例えば50℃において波長4.5～15μmの領域の平均の赤外線放射率が50%以上のものを云う。赤外線放射率は、黒体の放射強度を100%としたときの放射強度比であり、本発明の目的には、赤外線放射粒子の平均放射率は60%以上が好ましく70%以上が最も好ましい。特に、高純度例えば95%以上特に99%以上のアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ムライト (1～2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)、ジルコニア (ZrO<sub>2</sub>)、マグネシア (MgO) 等の粒子は上記平均放射率が75%以上で最も好ましい。

帯電防止剤としては、グリセリン及び/又はトリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド付加物とジカルボン酸アルキルエステルとの反応生成物が好ましく、アルキレンオキサイド付加物がエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのランダム又はブロック付加重合物で、ジカルボン酸アルキルエステルが芳香族ジカルボン酸アルキルエステルであり、また反応生成物が5千～6万の平均分子量を有するものがより好ましい。

本発明で用いられるポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン11、ナイロン12などの汎用ポリアミドの他に共重合ポリアミド或いはこれらの混合物等が挙げ

られるが、何れの場合にも成形性に優れたもの例えばナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン12が好ましい。

本発明で用いられる分散媒は、前記(I)式で示される繰返し単位を主成分とする、すなわち60モル%以上を占める好ましくは80モル%以上を占める重合体である。(I)式において1が2より大きいポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドなどのポリエーテルでは、高温で熱分解を起して揮発性物質を発生するためか熔融成形性に劣る。例えばコハク酸とジエチレングリコールとの重縮合反応物、アジピン酸とジエチレングリコールとの重縮合反応物、アジピン酸とエチレングリコールとの重縮合反応物、カプロラクトンとジエチレングリコールとの重縮合反応物が好ましい分散媒である。

前記染料や各種添加剤を高濃度に分散させた時に液状の混合物を得るためには常温で液状であり、更には粘度も低い程例えば200ポイズ以下のものが望ましい。また分散媒の酸価は4以下、水酸基価は30~50の範囲が成形時の安定性に優れており、好ましい。

液状混合物は通常1~50重量%の前記染料などと分散媒99~50重量%よりなる。尚、この液状混合物に他の添加剤、たとえば耐熱剤、耐光剤、触媒、等を併用しても良く、その場合には前記範囲より広い範囲内で使用することになる。

本発明の液状混合物は、ギヤポンプやプランジャーポンプなどを用いて定量供給し、熔融状態のポリアミドに圧入して配合する。定量圧入するためには、液状混合物は常温から成形温度において流動性を示すことが必要であり、常温で30000ポイズより高い粘度になると計量精度に支障をきたし好ましくない。またポリアミドへの配合は、通常の熔融紡糸法或いは熔融押出成形法などに使用する成形装置の成形ヘッド毎に口金の直前で行い、できるだけ口金までの流路を短かくすることがより好ましい。さらに配合後のポリアミドと液状混合物との十分な混練を得るために、公知の駆動部分が不要な静止系混練素子を用いことが望ましい。静止系混練素子としては米国ケニックス社の「スタテイツク・ミキサー」、桜製作所の「スケアミキサー」、異工業の「ハニカム・ミキサー」、特殊機化工業㈱の「T.K.-ROSSISGミク

サー」などがあるが、何れの場合でも十分な混練を得、分散を均一にするためには5~60素子を用いることが実用上好ましい。

本発明に好適な成形装置の概略説明図を第1~3図に示す。熔融されたポリアミドが流入路1より成形装置に入り、必要により分岐路2, 3に分流される。染料及び/又は添加剤と分散媒とからなる液状混合物は流入路5(及び5')より注入弁4(及び4')を通して圧入され、静止混練素子6, 8(及び6', 8')で混合され、また計量ギヤポンプ7(及び7')で計量される。ここで計量ギヤポンプ7の前後に静止混練素子6, 6'が配設されているが、前又は後の何れかにあればよい。ポリマー混合物は流出路9より口金パック11に送られた後口金10から吐出し、公知の方法により繊維、フィルム、シートなどに成形する。

第2図は、ポリマー流を二分し、一方に液状混合物の圧入部4, 5を備え、そして2つのポリマー流を接合して或いは別々に吐出する口金10'を備えている。第3図は、ポリマーを二分し、それぞれに圧入部及び計量混練部4~9及び4'~9'を備えている。第2, 3図に示す成形装置を使用すれば、芯鞘形繊維や並列形繊維、2成分不織布シート或いは多層フィルムなど各種の多成分成形物を製造することもできる。

(実施例)

以下本発明を実施例をもつて説明する。尚、実施例中の部、%はすべて重量部、重量%を示す。

#### 比較例 1

分散媒として、液状ポリエステルエーテル(エチレンオキシド:プロピレンオキシド=1:2でランダム共重合したポリエーテルポリオール(分子量約1000)とジメチルテレフタレートとの重縮合反応物で75°Cにおける粘度が400cp、分子量約10000)75部にベリレン系顔料、C.I.Pigment Red123(チバガイギー社製)25部とを混練して液状着色混合物を調整した。次いで、第1図の紡糸装置を用いて重合度180のナイロン6の熔融ポリマーに顔料分0.8%になるよう熔融紡糸ヘッドから圧入して配合し、1200m/分で224デニール24フィラメント(未延伸糸、捲量6kg)を紡糸したが、ポリマーの押出圧は通常のナイロン6の1~2倍の範囲で変動し、糸切れが多発した。更に未

延伸糸を3.2倍に延伸しても単糸切れが多発した(捲量 2 kg)。

#### 実施例 1

比較例 1 で用いた分散媒に代えて、アジピン酸とジエチレングリコールとの重縮合反応物 (75°C における粘度が800cp、分子量約16000) 78部を使用して液状着色混合物を調整し、次いで比較例 1 と同様にして着色ポリアミド延伸糸を製造した。

#### 実施例 2

実施例 1 で用いた分散媒に代えて、カプロラクトンとジエチレングリコールとの重縮合反応物 (75°C における粘度が600cp) を使用して、液状着色混合物を調整し、次いで実施例 1 と同様にして着色ポリアミド延伸糸を製造した。

#### 実施例 3

実施例 1 で用いた分散媒に代えてコハク酸とジエチレングリコールとの重縮合反応物 (75°C における粘度が900cp) を使用して液状着色混合物を調整し、次いで実施例 1 と同様にして着色ポリアミド延伸糸を製造した。

#### 比較例 2

実施例 1 で用いた分散媒に代えて、ポリエチレングリコールノニルフエニルエーテル (イノゲン EA-80、第一工業製薬(株)製) を使用して液状着色混合物を調整し、次いで実施例 1 と同様にして着色ポリアミド延伸糸を製造した。

第 1 表に、上記実施例 1～3 及び比較例 1, 2 の紡糸工程の糸切れ率、延伸工程の糸切れ率および延伸糸の伸度を示す。第 1 表から判るように、本発明の分散媒は紡糸と延伸工程での糸切れが少なく、また延伸糸の糸性能も向上していた。

第 1 表

テストNo.	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2
紡糸糸切れ率 (%)	24	5	6	6	19
延伸糸切れ率 (%)	18	4	5	4	11

テストNo.	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2
延伸糸強度 (g/d)	3.7	4.7	4.8	4.8	3.8
延伸糸伸度 (%)	28	34	33	35	30

#### 実施例 4～6 及び比較例 3

実施例 1～3 及び比較例 1 の分散媒各98部と、蛍光増白剤の 4, 4'-ビス (2-ベンゾオキサゾリル) スチルベン (Optical Brightener、イーストマン製) 2部とを 3 本ロールで混練し、粘度 100ボイズ比重約1.2である液状混合物を得た。次いで白色無機化合物であるTiO<sub>2</sub>(富士チタン製) 0.43%含有した重合度170のナイロン66の溶融ポリマーに、蛍光増白剤が0.02%となるよう溶融紡糸ヘッドから圧入して配合し、1000m/分で224デニール24フィラメント (未延伸糸) を紡糸し、さらに捲取つた未延伸糸を3.3倍に延伸し70デニール/24フィラメントの白色延伸糸を製造した。

#### 実施例 7

TiO<sub>2</sub>40%、蛍光増白剤0.62%及び実施例 1 の分散媒59.38%とからなる液状混合物を用いる以外、実施例 4 と同様にして、ナイロン66に対し TiO<sub>2</sub>1.73%、蛍光増白剤が0.02%を含有する白色延伸糸を製造した。

#### 比較例 4～6

ドライカラーリング方式により、蛍光増白剤をナイロン66(TiO<sub>2</sub>0.43%を含有) に対して0.02%となるように混合し通常の溶融紡糸法により糸を得た (比較例 4)。蛍光増白剤を 2%混練したマスターチップを100倍希釈して、通常の溶融紡糸法により糸を得た (比較例 5)。また、蛍光増白剤を添加せず、そのまま紡糸したものを比較例 6 とした。

紡糸と延伸工程での糸切れ率、及び延伸糸について白度と強伸度を測定し、更に耐光試験 (JIS L-0842, 20時間) を行つた結果を第 2 表に示した。

11

12

第

2

表

テストNo.	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
蛍光増白剤 (%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0
紡糸糸切率 (%)	5	5	5	5	9	6	6	5
延伸糸切率 (%)	4	4	4	5	6	5	6	4
強度 (g/d)	5.6	5.5	5.6	5.4	5.4	5.4	5.4	5.7
伸度 (%)	38	37	37	38	35	34	35	38
白度 (L値)	92	92	92	94	91	90	90	88
色斑	無	無	無	無	無	有	有	無
耐光試験	○	○	○	○	○	○	△～○	×

第2表から判るように、本発明の白原着ポリアミド繊維は、蛍光増白剤の優れた蛍光増白性、耐熱性、耐溶剤性を保持するとともに、従来の後染方法では得られなかった良好な耐光堅牢性を有している。糸質的には通常の繊維と何ら変らない。実施例8～11及び比較例7

実施例1の分散媒50部に無水フタル酸50部を3本ロールで混練し、比重1.27g/cm<sup>3</sup>である液状混合物を得た。

次いで、 $\eta_r=2.79$ , NH<sub>2</sub>基42g当量/10<sup>6</sup>gポリマーのナイロン6の熔融ポリマーに、無水フタル酸がポリアミドに対し表3の添加量となるよう熔融紡糸ヘッドから圧入して配合し、紡糸温度260℃紡糸口金までの滞留時間7分の条件下1000m/

15\*分で224デニール24フィラメントを紡糸し、さらに捲取つた未延伸糸を3.2倍に延伸して70デニール24フィラメントの延伸糸を得た。

延伸糸の $\mu r$ , アミノ基、繊度、強伸度、及び染色性、ガス黄変試験の結果を第3表に示す。ガス黄変試験の比較として $\mu r=2.78$ , NH<sub>2</sub>基42g当量/10<sup>6</sup>gポリマーのナイロン6延伸糸の結果をあわせて示した。

第3表から判るように、本発明の製造方法によれば、比較的簡単に所望のアミノ基量を有する難染ポリアミド繊維及び難黄変ポリアミド繊維を得ることができ、かつ通常の繊維と糸質的には変わらず、品質の均一性に優れたポリアミド繊維を製造できる。

第

3

表

テストNo.	比較例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
無水フタル酸添加量 (%)	—	0.18	0.33	0.40	0.50
$\eta_r$	2.78	2.77	2.75	2.73	2.50
アミノ基(g当量/10 <sup>6</sup> ポリマー)	42	30	20	13	11
強度 (g/d)	5.1	5.0	4.9	5.0	4.5
伸度 (%)	42	40	39	39	37
難染色性	×	○	○	◎	◎
ガス黄変試験	×～△	△	○	○	○

$\eta_r$ はポリマー0.5gを97.8%硫酸50mlに溶解した溶液の25℃で測定した相対粘度である。

実施例12～15及び比較例8

実施例1の分散媒58部に第4表に示すゼオライ

ト(減圧下200℃で7時間乾燥した)42部とを混練して、液状混合物を得た。次いで実施例1と同

## 13

様にしてゼオライトを2%の割合になるように添加混合し溶融紡糸した後延伸して70デニール/24フィラメントの延伸糸を得た。これらの試料をNa含有量は第4表に示す通りであつた。

次いで、常法によりナイロントリコット起毛布とした後、金属錯塩染料（中心金属—Co, Cr）を用い下記染浴組成及び条件で染色した。耐光堅牢度を測定した結果を第4表に示した。

## 染浴 1

ラナシン イエロー2RL(商標、サンド社製) 10  
0.103%owf  
含金染料（中心金属Co）  
ラナシン ボルドーRL（商標、サンド社製）  
0.0165%owf\*

## 14

\* 含金染料（中心金属Co）  
ラナシン ブラックBRL（商標、サンド社製）  
0.06%owf  
含金染料（中心金属Cr）  
硫安 0.5g/l  
ネオゲン S-20(商標、第1工業製)  
2.0%owf  
セロポールDR-80(商標 三洋化成製)  
0.6%owf  
浴 比：30倍  
浴 温：60分間かけて30～90℃まで昇温させながら染色し、引き続きその温度で45分間染色した。

第 4 表

テストNo	ゼオライト種類 粒子径	Na理論含有量(%)	比表面積( $m^2/g$ )	繊維中添加量(%)	延伸糸中Na含有量(%)	耐光堅牢度
実施例12	Z <sub>1</sub> (A型ゼオライト平均1.1 $\mu$ )	15.7	664	2.0	0.31	4
実施例13	Z <sub>2</sub> (X型ゼオライト平均1.6 $\mu$ )	14.4	838	//	0.28	4
実施例14	Z <sub>3</sub> (Y型ゼオライト平均0.6 $\mu$ )	11.2	908	//	0.22	4
実施例15	Z <sub>4</sub> (天然モルデナイト平均2.0 $\mu$ )	6.0	341	//	0.12	4
比較例8	—	—	—	0	0	1～2

第4表から、本発明のゼオライトを添加混合したポリアミド繊維を金属錯塩染料で染色した染色物が優れた耐光堅牢度を有することが分る。

## 実施例16及び比較例9

実施例14のゼオライトZ<sub>3</sub>を250g採取し、これに1/20M硝酸銀水溶液 1 lを加えて得られた混合物を室温にて3時間攪拌下に保持してイオン交換を行つた。かかるイオン交換法により得られた銀—ゼオライトを濾過した後、水洗して過剰の銀イオンを除去した。得られた銀—ゼオライトを同様\*

\*な方法で硫酸銅水溶液で処理して銀、銅—ゼオライトを得た。得られたゼオライトZ<sub>3</sub>の銅、銀含有量はそれぞれ2.75重量%、1.04重量%であり、比表面積は875 $m^2/g$ であつた。

得られた銀、銅—ゼオライトZ<sub>3</sub>を使用し、実施例1と同様にして延伸糸（試料11）を製造した。原子吸光光度計及び蛍光X線分析にて測定した延伸糸中の金属含有量は第5表に示す通りであつた。

第 5 表

ゼオライト種類	繊維中添加量(%)	延伸糸中金属含有量(%)					備考
		Na	Cu	Ag	Si	Co	
銀、銅—ゼオライト	2.0	0.053	0.048	0.018	0.22	—	染色前
		0.022	0.044	0.017	0.19	0.005	染色後

次いで実施例12と同様にしてトリコット起毛布を作成し、下記金属錯塩染料（染浴2）で染色し



た。得られたポリアミド染色物中の金属含有量は \*  
第5表に示す通りであつた。また、このポリアミ  
ド染色物について耐光堅牢性、強度保持率及び抗  
菌力の測定を行い、その結果を第6表に示した。

比較例として銀、銅-ゼオライトZ<sub>5</sub>を含有しな 5  
い試料についても上記と同様にして染色し、同様  
な測定を行った。

## 染 浴 2

	商品名	使用量	10
染料	ラナシンボルドーRL (中心金属Co)	0.15%owf	
助剤	硫安	0.5g/ℓ	
	ネオゲンS-20	2.0%owf	
	セロボールDR-80	0.6%owf	15

浴温及び浴比：実施例12と同様

\*

第 6 表

	ゼオライト 種類	染浴	耐光堅 牢度	強度保 持率	抗菌力 (%)
実施例16	銀、銅-ゼ オライト	染浴 2 (金属錯塩染料)	4	73.5	100
比較例9	—	//	1~2	15.0	0

第5表の結果より銅、銀-ゼオライトを含有す  
るポリアミド繊維を金属錯塩染料で染色すること  
により、銅、銀、シリカの含有量はほぼ一定であ  
るのに対しナトリウムのみが0.053wt%から  
0.022wt%に減少していることが判る。このこと  
は銀、銅-ゼオライトを含有するポリアミド繊維  
を金属錯塩染料で染色した場合、本発明の通り  
銀、銅がイオン交換されることなくナトリウムの  
みがイオン交換されゼオライトが金属錯塩染料を  
保持していることを意味している。

また第6表の結果により銀、銅-ゼオライトを  
含有するポリアミド繊維を金属錯塩染料で染色し  
た染色物は、良好な耐光性を有するとともに真菌  
死滅率100%の超抗菌力を有していることが判る。

尚、実施例中の耐光堅牢度及び強度保持率、抗 40  
菌力は以下の試験方法によつて測定した。

(耐光堅牢度測定法)

加工試料を7cm×7cmに切断し、厚さ10cmのポ  
リウレタンフォームを同じ大きさに切断して裏面

にあて、フェードメーターに装填、器内を83℃に  
保ち200時間露光し変色の程度をグレースケール  
にて判定した。

(強伸度保持率)

30 糸試料をフェードメーターに装填、器内を83℃  
に保ち200時間露光した後の強度保持率を測定し  
た。

(抗菌力)

以下に示す細菌の死滅率で測定。

35 Escherichia coli、又はStaphylococcus aureus  
の懸濁液を用い、試験菌液が2~4×10<sup>5</sup>ヶ/m  
ℓとなる様希釈調整した。この試験菌液0.2mlを  
成形体上に滴下し、保持させたまま37℃で18時間  
作用させた。18時間後、成形体を生理食塩水で洗  
い全体を100mℓとした後、その中1mℓを寒天培  
地に分散させ、37℃で24時間保持し、生存個数を  
測定して死滅率を算出した。

実施例 17

実施例1の分散媒60部にカーボンブラック2部



と結晶化度99%、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、 $50^\circ\text{C}$ における波長 $4\sim 25\mu\text{m}$ の領域の平均放射率83%のアルミナ粒子40部とを混練して、液状混合物を得た。

次いで、直径 $0.40\text{mm}$ の吐出孔が $3\text{mm}$ 間隔で2列に合計240ヶ並んだ吐出孔列とその両側の合計250ヶ並んだ加熱ガスの噴射孔列を有する口金、及び口金面の下方 $20\text{cm}$ に設けられかつ横方向に往復しながら進行する繊維フリースの補集スクリーンを具備したスパンボンド製造装置を用い、ナイロン6の熔融ポリマーにカーボンブラック0.5%、アルミナ粒子10%になるように圧入して配合して、不織布シート（単糸織度約1d、幅140m、目付 $50\text{g}/\text{m}^2$ ）を製造した。

不織布シートを幅 $15\text{cm}$ に切取つて腕の皮膚に密着して2回巻付け、その中間部の温度を熱電対で測定する。外気温が $10^\circ\text{C}$ の環境試験室内で、実験開始10分後の温度は $22^\circ\text{C}$ であり、液状混合物を配合しないで製造した不織布の $16^\circ\text{C}$ に比べて本発明の不織布シートは保温性に優れていることが判った。

#### 比較例 10

比較例1で用いた顔料を25%混練したナイロン6マスターチップを、ナイロン6( $\text{TiO}_2$  0.43%含有)に対して顔料が0.9%となるよう混合し、通常の熔融紡糸法により糸を得た。

結果を第7表に示す。

第 7 表

	実施例 1	比較例10
紡糸糸切率 (%)	5	15
延伸糸切率 (%)	4	10
延伸糸強度( $\text{g}/\text{d}$ )	4.7	4.0
延伸糸伸度 (%)	34	30

第7表から判るように、本発明の原着糸は紡糸、延伸工程での糸切れが少なく、また延伸糸の糸性能も向上していた。

#### (発明の効果)

本発明のポリアミド成形物は堅牢性に優れた着色性或いは機能性を賦与されると共に、通常の成形品と同じレベルの物性を有している。

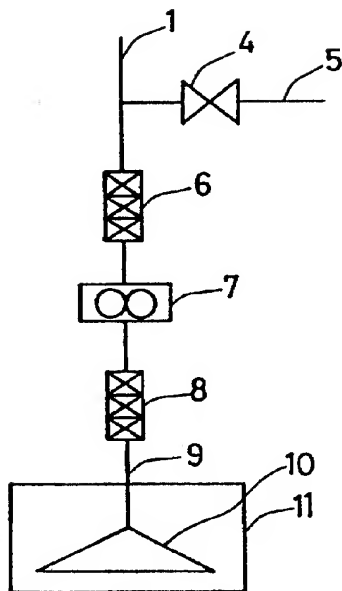
また本発明の方法によれば、比較的簡単に製品の色換えや品種の変更ができ、従来の方法からすれば工程省略にもなる。さらに、成形加工の操作性と品質の均一性に優れた各種ポリアミド成形物を製造できるという特徴がある。

#### 図面の簡単な説明

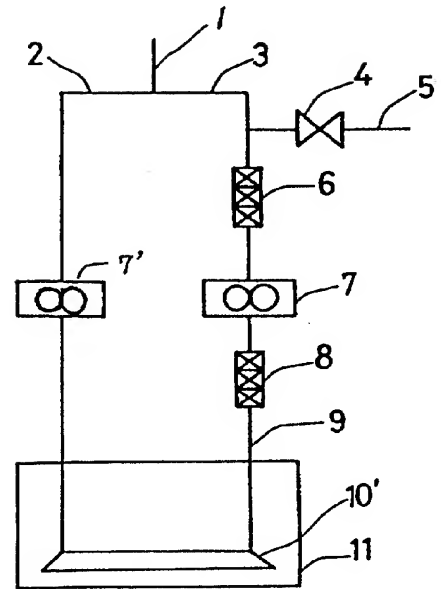
第1図～第3図は本発明に好適な成形装置例の概略説明図である。第2図は、ポリマー流を2分し、一方に液状混合物の圧入部4、5を備えそして2つのポリマー流を接合する口金10'を備えている。第3図は、ポリマー流を2分し、それぞれに圧入部4、5、4'、5'を備えている。

1……熔融ポリアミドの流入路、2、3……分岐路、4、4'……注入弁、5、5'……液状混合物の流入路、6、6'、8、8'……静止混練素子、7、7'……計量ギャポンプ、9、9'……流出路、10、10'……口金、11……口金パツク。

第1図



第2図



第3図

